

10/537461
Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2005
PCT/JP03/15664

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16. 1. 2004

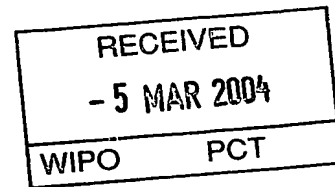
#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月6日

出願番号
Application Number: 特願2002-354955
[ST. 10/C]: [JP2002-354955]



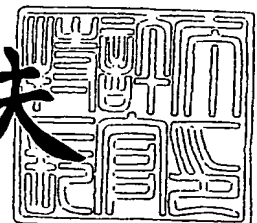
出願人
Applicant(s): 日立金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010760

【書類名】 特許願
【整理番号】 TR02048
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/18

【発明者】

【住所又は居所】 鳥取県鳥取市南栄町 7 0 番地 2 号日立金属株式会社鳥取工場内

【氏名】 福田 毅

【発明者】

【住所又は居所】 鳥取県鳥取市南栄町 7 0 番地 2 号日立金属株式会社鳥取工場内

【氏名】 伊藤 博之

【発明者】

【住所又は居所】 鳥取県鳥取市南栄町 7 0 番地 2 号日立金属株式会社鳥取工場内

【氏名】 山田 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高強度低温焼成磁器組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組織中に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶を具備することを特徴とする高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項2】 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SrO}$ を主体とする基地に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶を含み、前記基地に Al_2O_3 結晶が島状に析出することを特徴とする高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項3】 前記基地が $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SrO}$ を主体とするアモルファス相であることを特徴とする請求項2に記載の高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項4】 前記基地が実質的に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶で構成され、その少なくとも一部が六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶であることを特徴とする請求項2に記載の高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項5】 前記基地に単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶を含むことを特徴とする請求項3又は4に記載の高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項6】 組織中に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶を備え、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線によるX線回折測定において、六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (101面) のピーク強度を I_{101} 、単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (002面) のピーク強度を I_{002} としたとき、 $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$ で表わされるピーク強度比が10%以上であることを特徴とする高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項7】 Ti 、 Bi 、 Na 、 K 、 Cu 、 Mn 、 Zr 、 Ag の少なくとも一種以上を含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の高強度低温焼成磁器組成物。

【請求項8】 前記 Al_2O_3 結晶の平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の高強度低温焼成磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、積層回路基板用の低温焼成磁器組成物に関し、特に、機械的強度が高く、銀、金、銅といった電極材料との同時焼成が可能な低温焼成磁器組成物に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来からIC等の半導体素子や各種電子部品を搭載し、内層回路を配したセラミックス積層回路基板が知られている。特に、放熱性、電気的特性、機械的強度をはじめとして総合的に優れたアルミナ基板が用いられて来た。アルミナ基板は焼成温度が1300～1600℃と高いため、電極材料にはW、Mo等の高融点金属が使用されている。しかし、これらの電極材料は電気抵抗率が高く、信号の伝送損失が大きくなる問題があった。

【0003】

一方、携帯電話などの移動体通信分野においては、特に、信号の伝送損失が小さいことが求められており、電気抵抗率の小さい銀、金、銅などの電極材料と同時焼成が可能なガラスーセラミックや、低温焼成磁器組成物をもちいた積層回路基板が多く使用されるようになった（例えば特許文献1）。

【0004】

【特許文献1】 特開平10-152370号

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら前記した積層回路基板においてはアルミナ基板に比べて機械的強度が著しく劣るものであった。例えばアルミナ基板の抗折強度は400MPa程度有するが、前記積層回路基板では150MPa～200MPa程度である。従来の積層回路基板であれば、抗折強度が150MPa以上あれば実用的な強度であると言えたが、昨今の積層回路基板の薄型化により、実装基板のねじれや曲がりなどの変形に対して、また落下時に加わる衝撃に対してクラックや割れなどが生じない高強度の積層回路基板が求められており、従来の積層回路基板では機械的強度が不十分である場合があった。

そこで本発明は、従来の積層回路基板に比べて機械的強度を向上し、もってクラックや割れなどが生じにくい高強度低温焼成磁器組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決する為の手段】

第1の発明は、組織中に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶を具備する高強度低温焼成磁器組成物である。

第2の発明は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SrO}$ を主体とする基地に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶を含み、前記基地に Al_2O_3 結晶が島状に析出する高強度低温焼成磁器組成物である。本発明においては、前記基地が $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SrO}$ を主体とするアモルファス相や、前記基地が実質的に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶で構成される。そして前記基地に単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶を含んでいても良い。

第3の発明は、組織中に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶を備え、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線によるX線回折測定において、六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (101面)のピーク強度を I_{101} 、単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (002面)のピーク強度を I_{002} としたとき、 $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$ で表わされるピーク強度比が10%以上である高強度低温焼成磁器組成物である。

第1乃至第3の発明において、 Ti 、 Bi 、 Na 、 K 、 Cu 、 Mn 、 Zr 、 Ag の少なくとも一種類以上を含むように構成すれば、低温焼結性を向上させることが出来好ましい。また、前記 Al_2O_3 結晶の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下で構成するのが好ましい。

【0007】

【作用】

本発明者等は積層回路基板の機械的強度向上にあたり、低温焼成磁器組成物を構成する種々の化合物結晶相の強度に着目し検討した。その内、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ストロンチウム長石)の機械的強度が、その結晶格子構造により機械的強度が著しく異なることを知見した。 Al 、 Si 、 Sr の酸化物のみからなる S

$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ストイキオ組成物の焼成過程における結晶系を X 線回折法により詳細に調査したところ、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ストイキオ組成物は、950℃から結晶化が開始し、1000℃までの温度領域において、組織中の結晶系は実質的に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶と未反応の Al_2O_3 結晶であるのに対し、1100℃以上では、前記六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が単斜晶 (b 軸) $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶に変化することを見出した。そして、この中間の温度域においては、組織中に六方晶系、単斜晶系両結晶相が存在する。組織中の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が六方晶系 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶である場合には、その機械的強度 (抗折強度) は 350 MPa を超える。

このような機械的強度を示す理由は明らかではないが、本発明者等は主結晶相である $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の結晶系を Al_2O_3 結晶と同じ六方晶系として存在させることにより、両結晶相の結び付きが補強され、より高い機械的強度を得ることができると考えた。そして低温焼成磁器組成物において、六方晶系 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶と Al_2O_3 結晶が混在する組織とすることで、実用的な比誘電率、 fQ 積等の誘電特性を得ながら、機械的強度を向上することを着想した。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明に係る高強度低温焼成磁器組成物は Al, Si, Sr を含有し、1000℃以下の温度で焼成し、その組織中に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶を具備するものである。このような構成を採用することによって、銀や銅、金といった高い導電率を有する金属材料を内部電極として用い一体焼結を行うことが出来、また誘電体材料の有する高い Q 値を用い、しかも機械的強度に優れた極めて損失の小さいマイクロ波用電子部品を構成することができる。これにより、誘電体共振器、フィルタ、積層インダクター又は積層コンデンサ、および、これらを複合化した高周波積層基板等に応用して、優れたマイクロ波特性および低損失な回路デバイスを実現することができる。

【0009】

また本発明では、前記マイクロ波用誘電体磁器組成物に更にTi、Bi、Na、K、Co、Cu、Mn、Ag、Zrのうち少なくとも1種以上を含有させることが好ましい。Tiは磁器の共振周波数の温度係数 τ_f を増加させる効果を有する。Bi、Na、K、Coは、仮焼工程において Al_2O_3 以外の成分がガラス化する際、このガラスの軟化点を低下させる効果があり、より低温で収縮を開始する材料が得られる事、および、焼成工程において、 $1000^{\circ}C$ 以下の焼成温度でQの高い誘電特性を得る事を可能とするものであり、含有させることが好ましい。

【0010】

またCu、Mn、Ag、Zrは、主に焼成工程において誘電体磁器組成物の結晶化を促進する効果があり、低温焼結を達成するために添加されるものである。

【0011】

本発明において、各成分の好ましい組成範囲は以下のとおりである。

Alは Al_2O_3 換算で10～60質量%とするのが好ましい。 Al_2O_3 換算で10質量%より少ないと、 $1000^{\circ}C$ 以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しないために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られない。又、60質量%より多いと、やはり $1000^{\circ}C$ 以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しないために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られないからである。

【0012】

Siは SiO_2 換算で25～60質量%とするのが好ましい。 SiO_2 換算で25質量%より少ないと、 $1000^{\circ}C$ 以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しないために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られない。又、60質量%より多いと、やはり $1000^{\circ}C$ 以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しないために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られないからである。

【0013】

SrはSrO換算で10～50質量%とするのが好ましい。SrO換算で10質量%より少ないと、 $1000^{\circ}C$ 以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しな

いために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られない。又、50質量%より多いと、やはり1000℃以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しないために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られない。

【0014】

TiはTiO₂換算で20質量%以下（0を含む）とするのが好ましい。TiO₂換算で20質量%より多いと、1000℃以下の低温焼成では、焼結密度が十分上昇しないために、磁器が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られないと同時に、磁器の共振周波数の温度係数が、Tiの含有量増加と共に大きくなり良好な特性が得られない。磁器の共振周波数の温度係数 τf が-20~-40ppm/℃程度のマイナス側にあれば、Tiの配合量を多くして τf を0ppm/℃に適宜調整する事も容易となる。

【0015】

前記Al、Si、Srに適宜Tiを加え、その酸化物の総和100質量%に対して、Bi、Na、K、Co、Cu、Mn、Ag、Zrを以下の様に含有させるのが好ましい。また本発明においては例えばY、Fe、Ca、Ga、Cr等の製造上の不可避免的に混入する不純物成分を含有していてもよい。

【0016】

BiはBi₂O₃換算で0.1~10質量%とするのが好ましい。Biは、低温焼結を達成するために添加される。つまり、このBiを添加することにより、仮焼工程においてAl₂O₃以外の成分がガラス化する際、このガラスの軟化点を低下させる効果があり、より低温で収縮を開始する材料が得られる事、および、焼成工程において、1000℃以下の焼成温度でQの高い誘電特性を得る事を可能とするものである。しかしながら、Bi₂O₃換算で10質量%より多いと、Q値が小さくなる。このため、10質量%以下が望ましい。更に好ましくは5質量%以下である。一方、0.1質量%より少ないと添加効果が少なく、より低温での結晶化が困難になるため、0.1質量%以上が好ましい。更に好ましくは0.2質量%以上である。

【0017】

NaはNa₂O換算で0.1~5質量%とするのが好ましい。Naは、Biと

同様に、 Na_2O 換算で0.1質量%未満の場合、ガラスの軟化点が高くなり低温での焼結が困難となる。このため、 1000°C 以下の焼成では緻密な材料が得られない。また、5質量%を超えると誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性が無くなる。

【0018】

Kは K_2O 換算で0.1～5質量%とするのが好ましい。KもNaと同様に K_2O 換算で0.1質量%未満の場合、ガラスの軟化点が高くなり焼結が困難となり緻密な材料が得られず、5質量%を超えると誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性がない。

【0019】

Coは CoO 換算で0.1～5質量%とするのが好ましい。Coは、Naと同じく仮焼工程で生成されるガラスの軟化点を低下させる効果があり、低温焼結を達成するために添加されるが、 CoO 換算で0.1質量%未満の場合、その添加効果は小さく、このため、 900°C 以下の焼成では緻密な材料を得る事が困難となる。また、5質量%を超えると結晶化する温度が 1000°C 以上となり、 1000°C 以下で誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性が無くなる。

【0020】

Agは5質量%以下とするのが好ましい。AgもNaと同様に添加する事により、ガラスの軟化点を低下させると同時に、結晶化を促進する効果があり、低温焼結を達成するために添加されるが、5質量%を超えると誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性がない。このため、さらに好ましくは2質量%以下である。

【0021】

Cuは CuO 換算で0.01～5質量%とするのが好ましい。Cuは、焼成工程において誘電体磁器組成物の結晶化を促進する効果があり、低温焼結を達成するために添加されるが、 CuO 換算で0.01質量%未満の場合、その添加効果は小さく、 900°C 以下での焼成ではQの高い材料を得る事が困難になる。また、5質量%を超えると低温焼結性が損なわれる。

【0022】

Mnは MnO_2 換算で0.01～5質量%とするのが好ましい。Mnは、Cu

と同じく焼成工程において誘電体磁器組成物の結晶化を促進する効果があり、低温焼結を達成するために添加されるが、 MnO_2 換算で 0.01 質量%未満の場合、その添加効果は小さく、900℃以下での焼成ではQの高い材料を得る事が困難になる。また、5 質量%を超えると低温焼結性が損なわれる。

【0023】

Zr は ZrO_2 換算で 0.01～1.5 重量%とするのが好ましい。 ZrO_2 換算で、0.01 重量%未満ではその機械的強度の向上効果が不十分であり、他方、2 重量%を超える場合は、fQの低下が認められ好ましくない。 ZrO_2 添加による機械的強度の向上効果をより期待するためには、0.3 重量%～1.5 重量%がより好ましい。

【0024】

本発明では上記のように構成することにより、 ϵ が 6～9 程度、fQ (f は共振周波数) 値が実用的な 3000 GHz (3 THz) 以上が選られるとともに、1000℃以下の温度で焼結することが出来、しかも抗接強度が 300 MPa と従来のものよりも著しく機械的強度を改善した高強度低温焼成磁器組成物を得ることができる。

【0025】

【実施例】

以下、実施例について詳細に説明する。

(実施例 1)

出発原料として、純度 99.9%、平均粒径 0.5 μm の Al_2O_3 粉末、純度 99.9%以上、平均粒径 0.5 μm 以下の SiO_2 粉末、純度 99.9%、平均粒径 0.5 μm の SrO 粉末、純度 99.9%を用い、 Al_2O_3 が 31.3 wt%、 SrO が 31.8 wt%、 SiO_2 が 36.9 wt%となる比率で秤量する。

これらの粉末をポリエチレン製のボールミルに投入し更に酸化ジルコニウム製のボールと純水を投入して 20 時間湿式混合を行う。混合スラリーを加熱乾燥し水分を蒸発させた後ライカイ機で解砕し、アルミナ製のるつばに入れて、700～850℃で 2 時間仮焼する。仮焼粉末は、前述のボールミルに投入し 40 時間

湿式粉碎を行い、乾燥させ原料粉体とする。次に、仮焼粉の一部を純水と一緒にボールミルに投入し、平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ まで粉碎した。この粉碎スラリーに PVA を原料粉重量に対して $1.5\ \text{wt}\%$ 添加した後、スプレードライヤーにて造粒・乾燥し、平均粒径が約 $0.1\ \text{mm}$ の顆粒状の造粒粉を得た。この造粒粉を金型に投入し $200\ \text{MPa}$ の圧力で加圧成形し、円柱形状の成形体を得た。この成形体を大気中にて室温から所定の温度 ($950\sim1200^\circ\text{C}$) まで $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温し、2 時間保持後、室温まで $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ で冷却し焼成をおこなった。得られた焼結体の比誘電率を円柱共振器により共振周波数 $8\sim15\ \text{GHz}$ にて求めた。また、又、試料の結晶化状態は、Cu-K α 線による X 線回折装置により、ガラス化、結晶化の状態を測定し確認した

【0026】

次に、機械的強度を評価するため、前記と同様のプロセスで $38\ \text{mm}\times12\ \text{mm}\times1\ \text{mm}$ の試験片を作成し、JIS C2141 として規定される曲げ強さ試験方法により、支点間距離を $30\ \text{mm}$ とし、荷重速度を $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ とし、3 点曲げ試験を行い、試験片が破壊したときの最大荷重から曲げ強さ（抗折強度）を求めた。これらの結果を表 1 に試料 No. 1～4 に示した。なお本発明以外のものには試料 No. の先頭に * を付けて区別している。

【0027】

【表 1】

試料 No.	焼成温度 [°C]	保持時間 [hr]	ピーク強度比 $I_{101}/(I_{101}+I_{002})$	抗折強度 [MPa]	比誘電率	fQ 積 (THz)	含有結晶相 1)
1	950	2	97.9	352	8.0	未測定	HS,MS,A
2	1000	2	98.4	368	6.8	15	HS,MS,A
* 3	1100	2	0	158	7.0	未測定	MS,A
* 4	1200	2	0	171	7.0	31	MS,A
* 5	825	2	0	311	8.2	2	A
* 7	850	1	0	321	8.2	未測定	A
8	850	2	100	430	8.2	3	HS,A
9	850	3	66.2	432	8.2	未測定	HS,MS,A
10	850	4	50.9	380	8.1	未測定	HS,MS,A
11	850	10	7.7	332	8.1	未測定	HS,MS,A
12	860	2	64.4	435	8.1	未測定	HS,MS,A
13	875	2	17.7	310	8.1	13	HS,MS,A
* 14	900	2	0	283	8.1	13	MS,A
アルミナ (参考値)	1500	—	—	400	9.5	—	

*を付したものは本発明の範囲外であることを示す。アルミナの物性値、比誘電率は参考値。

1) HS: $\text{SrAl}_2\text{SiO}_8$ 六方晶 MS: $\text{SrAl}_2\text{SiO}_8$ 単斜晶 A: Al_2O_3

【0028】

本実施例においては焼成温度 950℃ から結晶化が開始し、950℃～1000℃の間では組織中には $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶が存在する。ここで前記 Al_2O_3 結晶は未反応の結晶である。前記 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶のほぼ全体が六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶で構成される。この場合には、300MPa 以上の優れた抗折強度を発揮する。焼成温度 950℃ 未満の場合は、その組織は $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶は析出せず Al_2O_3 結晶とガラス相が主体のものであり、抗折強度、誘電特性ともに劣る。一方、焼成温度が 1100℃ 以上となると、前記六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶に変態し、組織中の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶のほぼ全体が単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶となった。ここではほぼ全体とは、X線回折パターン図の分析において六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が確認出来なかったことを示す。このような状態においては、高い fQ 値を示すが、抗折強度は 200MP

aにも満たず、積層回路部品として用いるには不十分な強度しか得られなかった。

なお、この中間の1050℃においては、六方晶系、単斜晶系 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 両結晶相が存在するのを確認しており、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶の六方晶から単斜晶への変態を制御すれば、優れた誘電特性を得ながら、従来の低温焼成磁器組成物にない高強度を得ることが可能であることが判った。

【0029】

(実施例2)

実施例1では結晶化温度が950℃以上であって、電気抵抗率の小さい銀電極材料と同時焼成を可能とするのには更に低温焼結化が必要である。そこで副成分を添加することで更なる低温焼結化を図った。

Al_2O_3 、 SiO_2 、 SrCO_3 および TiO_2 、 Bi_2O_3 、 CuO 、 Mn_3O_4 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 の原料粉を秤量し、純水と一緒に、ボールミルで混合し、混合スラリーを得た。前記スラリーにPVAを原料粉重量に対して1wt%添加した後、スプレードライヤーにて乾燥し、平均粒径が約0.1mmの顆粒状の乾燥粉を得た。前記顆粒粉を、連続炉にて最高温度800℃にて仮焼し、重量%で Al_2O_3 :49、 SiO_2 :34、 SrO :8.2、 TiO_2 :3、 Bi_2O_3 :2.5、 Na_2O :2、 K_2O :0.5、 CuO :0.3、 Mn_3O_4 :0.5となる仮焼粉を得た。

以下実施例1と同様な製造工程を経て、円柱形状の成形体を得た。この成形体を大気中にて室温から所定の温度(825~900℃)まで200℃/hrで昇温し、2時間保持後、室温まで200℃/hrで冷却し焼成を行った。得られた焼結体の比誘電率を円柱共振器により共振周波数8~15GHzにて求めた。また機械的強度を評価するため、前記実施例1と同様な製造工程を経た3点曲げ試験用の試験を準備し、実施例1と同様な試験条件にて3点曲げ試験を実施し、試験片が破壊したときの最大荷重から曲げ強さ(抗折強度)を求めた。これらの結果を前記表1に試料No. 5~14として示した。なお本発明以外のものには試料No.の先頭に*を付けて区別している。

【0030】

図1から図4は、それぞれ850℃×2hr～900℃×2hr（試料No. 8、12～14に対応）で焼結したもののX線回折強度パターン図である。図中、○で示したものがAl₂O₃結晶、▲で示したものが六方晶SrAl₂Si₂O₈結晶、△で示したものが単斜晶SrAl₂Si₂O₈結晶である。850℃×2hrではAl₂O₃結晶、TiO₂結晶、SiO₂結晶とともに六方晶SrAl₂Si₂O₈結晶が析出する。焼成温度が上がるにつれ、単斜晶SrAl₂Si₂O₈結晶が析出し、回折ピーク強度も増加していく。

Cu-K α 線によるX線回折測定において、22.9°付近に現れる六方晶SrAl₂Si₂O₈（101面）のピーク強度をI₁₀₁、27.7°付近に現れる単斜晶SrAl₂Si₂O₈（002面）のピーク強度をI₀₀₂として、六方晶SrAl₂Si₂O₈（101面）とのピーク強度比I₁₀₁ / (I₁₀₁ + I₀₀₂) × 100により、面回折強度の比率を求めた。この面回折強度の比は、相対的な六方晶SrAl₂Si₂O₈結晶と単斜晶SrAl₂Si₂O₈結晶の存在量を表しているが、組織中に六方晶SrAl₂Si₂O₈結晶が適度に存在することで、表1のピーク強度比によれば、それが10%以上あれば300MPa以上の抗折強度が得られることがわかる。なお、図4に示す焼成温度が900℃×2hrの回折パターンにおいて、31°付近の単斜晶SrAl₂Si₂O₈結晶の回折ピークの右肩部に回折ピークが認められるが、他の回折パターンを勘案すると単斜晶SrAl₂Si₂O₈（041面）の回折ピークと考えられ、実質的に組織中に六方晶SrAl₂Si₂O₈結晶は認められない。

【0031】

図5は試料No. 13（875℃×2hr）の代表的な研磨面をTEM（透過型電子顕微鏡）観察して得られた顕微鏡写真であり、図6は図5に相当する模式図である。図6では組織中に析出した結晶相を組成分析により同定した結果に基づいて、理解しやすくするためにAl₂O₃結晶を右45°の斜線で、Ti系酸化物結晶を左45°の斜線で、Zr系酸化物結晶を交差する斜線で、Bi系酸化物結晶を黒く塗りつぶして表わしている。なお、視野中にSi系酸化物結晶は見られないが、前記X線回折パターンよれば組織中に析出しているものと認められる。この顕微鏡写真によれば、前記酸化物結晶は一見アモルファス相状の基地に

島状に析出した構造を呈している。このアモルファス相状の基地は組成分析によれば $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SrO}$ を主体とするものである。この基地の制限視野回折において回折斑が認められ、TEM観察では結晶粒界が判然としないが前記基地が結晶化していると考えられる。この結果は図3の単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶、六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が存在するX線回折パターン図と一致する。また試料No. 8 ($850^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$)、12 ($860^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$) においても、顕微鏡写真によれば前記酸化物結晶がアモルファス相状の基地に析出した構造を呈しており、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶の結晶粒界は確認できなかった。図1、2のX線回折パターン図よればハローなパターンがあり、これらの場合には $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SrO}$ を主体とするアモルファス基地に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が析出している構造であると考えられる。

【0032】

また、複数の顕微鏡写真から得られた組織中に析出する Al_2O_3 結晶の平均結晶粒径は $1\mu\text{m}$ であり、焼成温度が変わっても粒成長が促進されるといった傾向は見られなかった。このことから、 Al_2O_3 結晶や他の酸化物結晶を取り込む様に存在する基地中の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶の存在が、本発明の高強度低温焼成磁器組成物の抗折強度に影響し、そのうち六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が抗折強度向上に大きく寄与することがわかった。

このように、主成分を Al 、 Si 、 Sr の酸化物とする磁器組成物では、 900°C 以下の低温焼結であっても、六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶相が析出する温度領域が出現するので、組成に応じ焼成温度を最適化することにより高強度低温焼成磁器組成物を得ることができる。

【0033】

(実施例3)

本発明の高強度低温焼成磁器組成物を用いて、内部に伝送線路を形成した積層回路基板として、4532サイズ（長手 4.5mm × 短手 3.2mm × 高さ 1.0mm ）の積層電子部品（アンテナスイッチ）を作製した。図7はその外観であり、図8はその等価回路である。以下その製造方法について説明する。

上記実施例2と同様の製造工程を経て、重量%で Al_2O_3 : 49、 SiO_2

: 34、 SrO : 8.2、 TiO_2 : 3、 Bi_2O_3 : 2.5、 Na_2O : 2、 K_2O : 0.5、 CuO : 0.3、 Mn_3O_4 : 0.5となる仮焼粉を得た。

次に、仮焼粉を、エタノール、ブタノールの混合溶媒中に分散させてボールミルで平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ まで粉碎し、更に、シート成形用のバインダーであるPVB（ポリビニルブチラル）を仮焼粉重量に対して15wt%、および可塑剤であるBPBG（ブチルフタリルブチルグリコレート）7.5wt%を添加し、同一のボールミルにて、溶解・分散を行い、シート成形用のスラリーを得た。このスラリーを減圧下で、脱泡および一部の溶剤の蒸発を行い、約10000mPa・sの粘度になるように調整した。粘度調整後、ドクターブレードにて、シート成形を行い、乾燥後約 $80\mu\text{m}$ の厚さのセラミックグリーンシートを得た。後工程のハンドリングのため、所定の大きさに裁断した。

【0034】

これを積層回路基板とするため、複数枚のセラミックグリーンシート表面にAgペーストにて伝送線路を構成する配線パターンL1-1、L1-2、L2-1、L2-2を形成した（図9参照）。前記セラミックグリーンシートは各層間の配線パターンを接続するため、スルーホールもレーザー穴あけ装置により、必要に応じて形成した。前記印刷後のセラミックグリーンシートを、所定のパターンの画像処理による位置合わせを行って積層圧着した。圧着条件は、圧力14MPa、温度85℃、10分保持で行った。

前記圧着体を焼成後4532サイズになるようにチップサイズに切断した後、焼成セッターに配置し、連続炉で脱バインダー及び焼成を行った。焼成は大気雰囲気中875℃で2時間保持した。

焼成後、内部配線が露出している部分に、Agを主成分とし、ガラス成分を含む外部電極ペーストを塗布し、800℃で焼き付け後、電解めっきにて、焼き付け後の銀表面に、ニッケルめっきおよびスズめっきを行い端子電極GND、TX、RX、VC1、VC2として積層回路基板2とした。これにダイオードD1、D2を実装して積層電子部品1を作製した。この積層電子部品は、図8に示した等価回路の破線部を構成するものである。

前記積層回路基板を3点曲げ試験したところ優れた抗折強度が得られた。また

、前記積層回路基板の端子電極を試験用のプリント基板に共晶はんだではんだ付けし、前記プリント基板を撓ませたり捻じったりして、端子剥離や積層回路基板のクラック発生に対する耐破壊性を評価したところ、従来のものと比べて著しく端子剥離、クラックの発生を減少させることが出来た。

【0035】

【発明の効果】

本発明によれば、組織中に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶、 Al_2O_3 結晶を存在させることで、高強度で、かつ実用的な誘電特性を備えた低温焼成磁器組成物を得ることができる。そして、 1000°C 以下の低温で焼成可能なため、銀、金、銅などの電極材料と同時焼成可能なものである。また低温焼成磁器組成物の高強度化により、クラック割れ等の発生を減少させた信頼性の高い積層回路基板が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る低温焼成磁器組成物のX線回折パターン図である。

【図2】 本発明の他の実施例に係る低温焼成磁器組成物のX線回折パターン図である。

【図3】 本発明の他の実施例に係る低温焼成磁器組成物のX線回折パターン図である。

【図4】 本発明の範囲外である比較例のX線回折パターン図である。

【図5】 本発明の一実施例に係る低温焼成磁器組成物のTEM（透過型電子顕微鏡）観察して得られた顕微鏡写真である。

【図6】 本発明の一実施例に係る低温焼成磁器組成物の研磨面の図5相当する模式図である。

【図7】 本発明の一実施例に係る低温焼成磁器組成物を用いて構成した積層電子部品の視図である。

【図8】 本発明の一実施例に係る低温焼成磁器組成物を用いて構成した積層電子部品の等価回路である。

【図9】 本発明の一実施例に係る低温焼成磁器組成物を用いて構成した積層基

板の分解斜視図である。

【符号の説明】

1 積層電子部品

2 積層基板

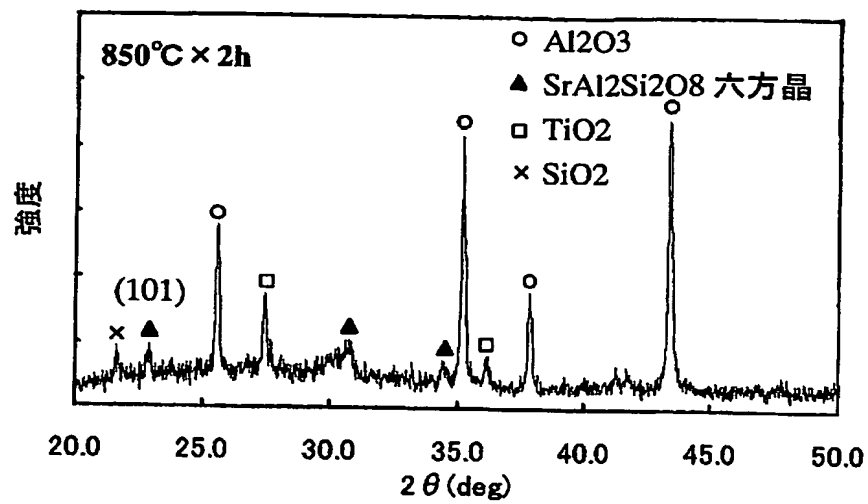
L1、L2 伝送線路

L1-1、L1-2、L2-1、L2-2 配線パターン

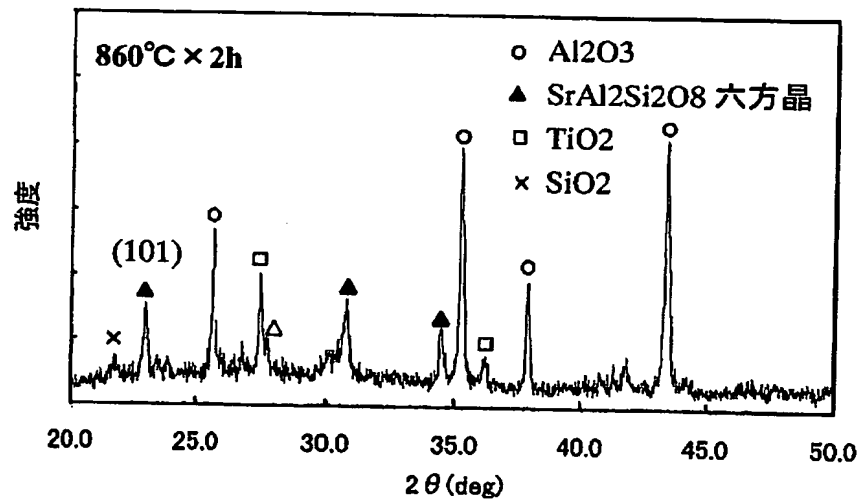
GND、TX、RX、VC1、VC2 端子電極

【書類名】 図面

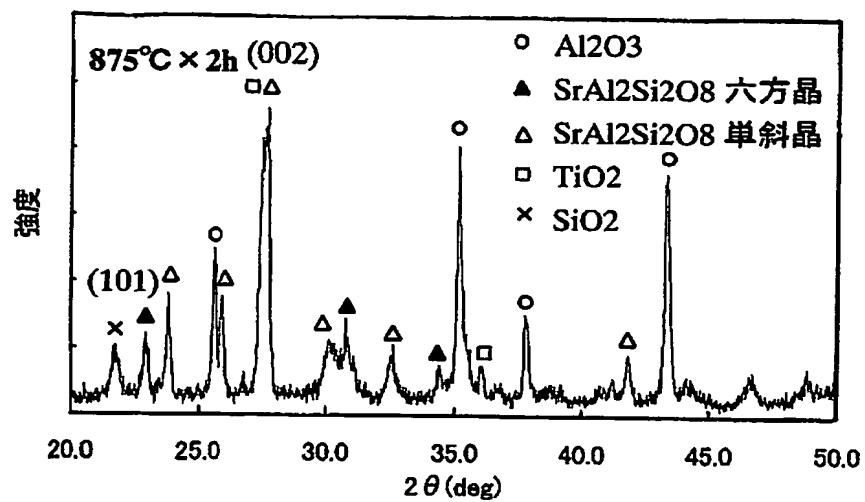
【図 1】



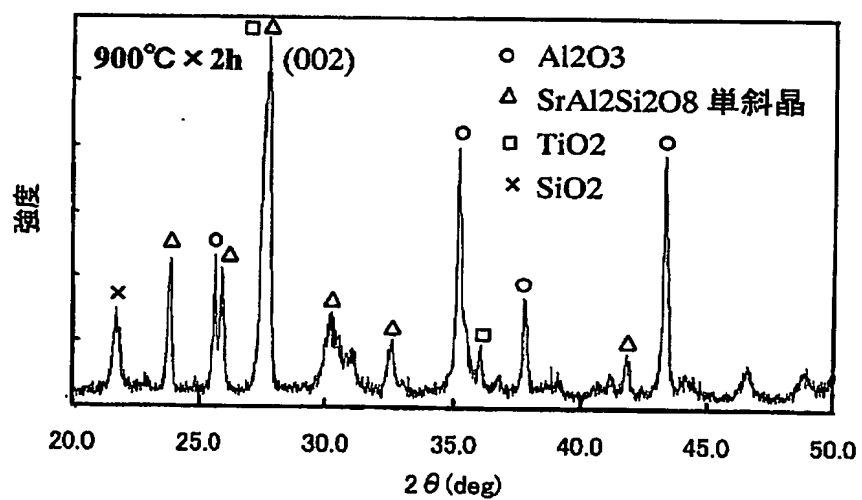
【図 2】



【図 3】



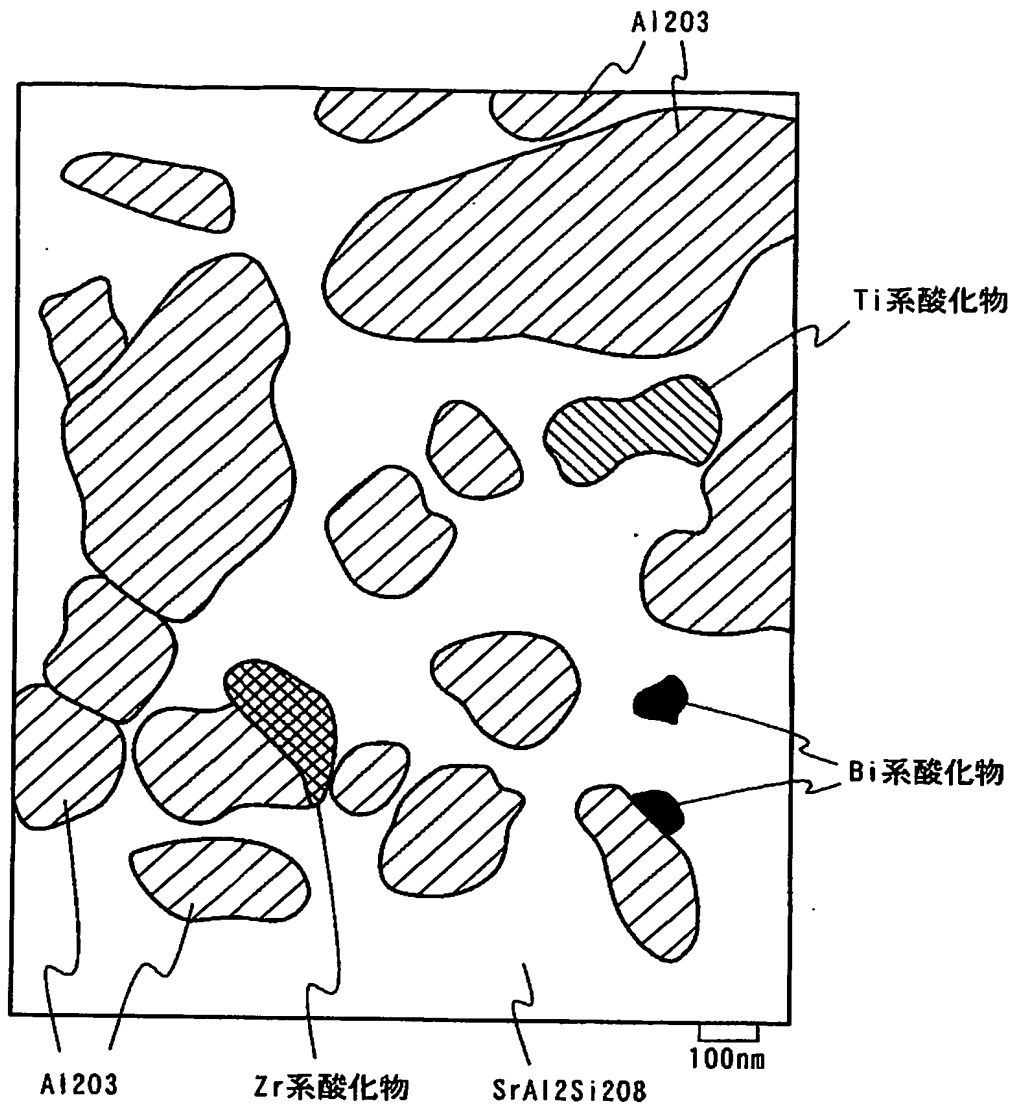
【図 4】



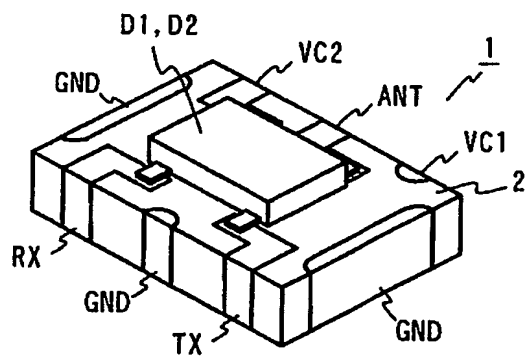
【図5】



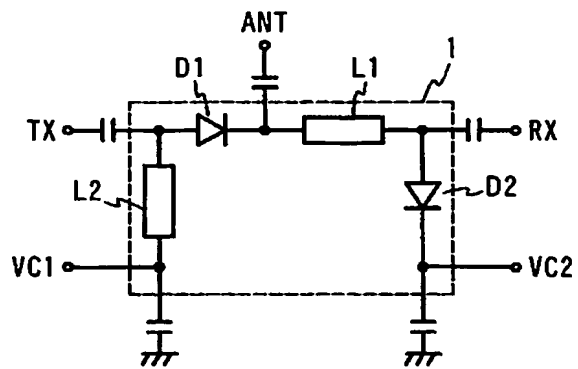
【図 6】



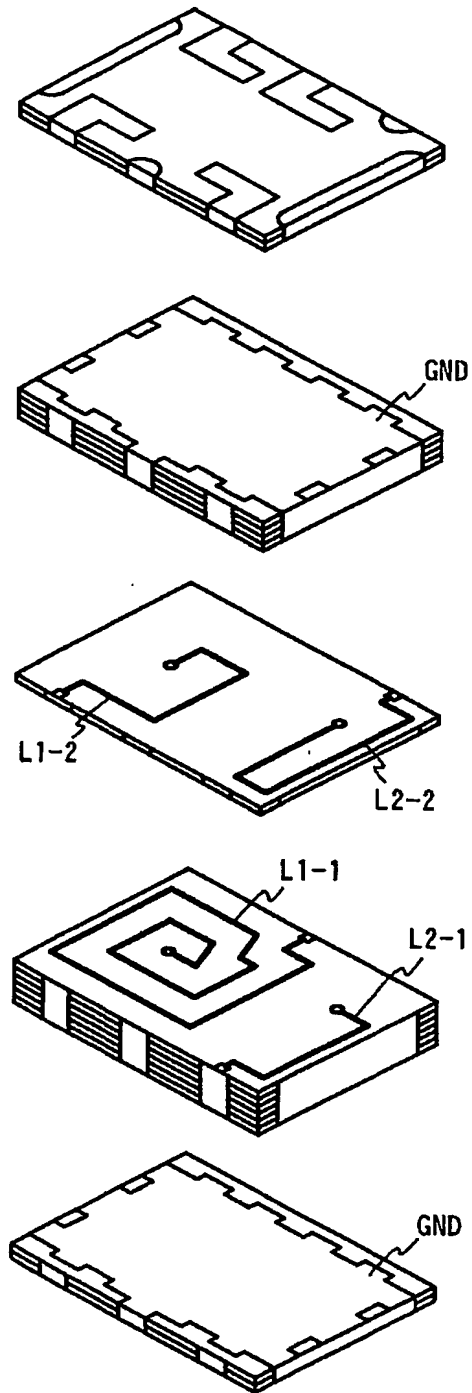
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の積層回路基板に比べて機械的強度を向上し、もってクラックや割れなどが生じにくい高強度低温焼成磁器組成物を提供する。

【解決手段】 組織中に六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および Al_2O_3 結晶を具備することを特徴とした。

【選択図】 図5

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 5 5
受付番号	5 0 2 0 1 8 4 9 8 0 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

氏 名

日立金属株式会社